

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072414  
(43)Date of publication of application : 21.03.2001

---

(51)Int.Cl. C01G 1/02  
C01G 23/00  
C04B 35/46  
G02B 1/02  
G02B 5/18

---

(21)Application number : 11-247985 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP  
(22)Date of filing : 01.09.1999 (72)Inventor : KUWABARA MAKOTO SHIMADA SHU

---

**(54) PHOTONIC CRYSTAL AND ITS PRODUCTION**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new photonic crystal material and a method for producing the photonic crystal material.

**SOLUTION:** A solution of partial hydrolyzate of a metal oxide-based high-density metal alkoxide is cast into a micromold made by a photolithographic method on a substrate, gelled by enging and dried to produce a photonic crystal gel, for example, a transparent dried gel composed of BaTiO<sub>3</sub> particle of pseudo-cubic system having  $\leq$ 50 nm particle diameter,  $\geq$ 2.4 g/cm<sup>3</sup> density and substantially  $\leq$ 10 nm pore diameter. Further the photonic crystal gel is sintered to produce a photonic crystal ceramic.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-72414

(P2001-72414A)

(43)公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 1 G 1/02  
23/00  
C 0 4 B 35/46  
G 0 2 B 1/02  
5/18

識別記号

F I  
C 0 1 G 1/02  
23/00  
C 0 4 B 35/46  
G 0 2 B 1/02  
5/18

テマコード(参考)  
2 H 0 4 9  
C 4 G 0 3 1  
Z 4 G 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-247985  
(22)出願日 平成11年9月1日 (1999.9.1)

(71)出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
(72)発明者 桑原 誠  
東京都中野区上高田4-8-1-706  
(72)発明者 島田 周  
東京都文京区西方2-8-21-302  
(74)代理人 100108671  
弁理士 西 義之

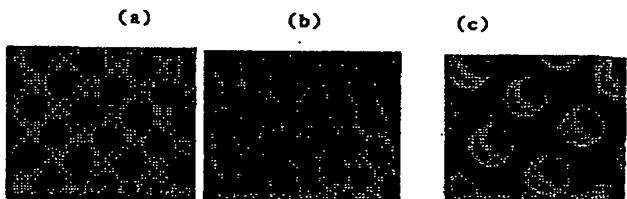
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトニック結晶とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 新規フォトニック結晶材料とその製造方法の提供。

【構成】 基板上にフォトリソグラフィー法により作成したマイクロモールドに金属酸化物系高濃度金属アルコキシドの部分加水分解溶液を流し込み、エージングすることによりゲル化し、乾燥させてフォトニック結晶ゲル、例えば、粒径 50 nm 以下、密度 2.4 g/cm<sup>3</sup> 以上、細孔径が実質的に 10 nm 以下の擬立方晶の BaTiO<sub>3</sub> 粒子からなる透明乾燥ゲル、を製造する。さらに、フォトニック結晶ゲルを焼結してフォトニック結晶セラミックスを製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物系高濃度金属アルコキシドの部分加水分解溶液をマイクロモールドに流し込みゲル化し乾燥させたフォトニック結晶ゲル。

【請求項2】 粒径50nm以下、密度2.4g/cm<sup>3</sup>以上、細孔径が実質的に10nm以下の擬立方晶のBaTiO<sub>3</sub>、粒子からなる透明乾燥ゲルであることを特徴とする請求項1記載のフォトニック結晶ゲル。

【請求項3】 請求項1または2記載の透明乾燥ゲルを密度85%以上に焼結してなる結晶粒径0.1~1μm、細孔径が実質的に10nm以下に抑制された正方晶BaTiO<sub>3</sub>からなるフォトニック結晶セラミックス。

【請求項4】 基板上にフォトリソグラフィー法により作成したマイクロモールドに金属酸化物系高濃度金属アルコキシドの部分加水分解溶液を流し込み、エージングすることによりゲル化し、乾燥させることを特徴とするフォトニック結晶ゲルの製造方法。

【請求項5】 マイクロモールドは、孔の半径R=0.5~20μm、孔の中心間隔d=3R~6Rの周期的規則配列した孔がゲル中に形成される構造であることを特徴とする請求項4記載のフォトニック結晶ゲルの製造方法。

【請求項6】 マイクロモールドは、幅0.2~2μmのファイバー状構を形成したものであることを特徴とする請求項4記載のフォトニック結晶ゲルの製造方法。

【請求項7】 請求項4乃至6記載の製造方法で得られたフォトニック結晶ゲルを焼結することを特徴とするフォトニック結晶セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学サブミクロン構造をもつ金属酸化物系材料からなるフォトニック結晶ゲルまたはフォトニック結晶セラミックスおよびそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、バンドフィルター、ディスプレイ用デバイス等として、フォトニックバンドギャップ(PBG)を持つ材料が注目されている。均一なサブミクロンサイズの粒子が光の波長程度で周期的に配列した物質は、固体結晶を真似た人工結晶であり、フォトニック結晶(PC:photonic crystal)と言われ、PBGが現れる。このフォトニック結晶を作製するには、均一サブミクロン微粒子を作製し、これを規則正しく配列して二次元、三次元周期構造を作る必要があるが、光の波長サイズで二次元的、三次元的な周期構造を作ることは極めて困難である。

【0003】 二次元フォトニック結晶は、電子ビーム描画とドライエッチング法やリソグラフィ法等により製造されている。また、屈折率の高いシリコンの膜と屈折率の低い二酸化ケイ素の膜を用い、それぞれ厚さ0.2μ

m、間隔0.3~0.4μmで、市松模様のような三次元周期構造をバイアスパッタリング法により実現したものが知られている(特開平10-335758号公報)。また、2次または3次の非線形光学効果を有する微粒子を混合したコロイドを固化して形成した光学素子またはパーマネントグレーティングも公知である(特開平9-258277号公報)。また、結晶コロイド配列(CCA)自己形成法によりフォトニック結晶回折デバイスや光学非線形材料を製造する化学的方法も知られている(MRS BULLETIN/OCTOBER 1998)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 三次元周期構造をもつフォトニック結晶の製造は非常に困難であり、種々の工夫がなされているが、高分子の粒子を使わない方法では気相法がほとんどである。しかし、任意の形状とサイズ(0.1~10μm)の孔構造を3次元的に持つフォトニック結晶、あるいは2種以上の誘電領域を持つフォトニック結晶の作製は、気相法ではほとんど不可能に近い。結晶組成化合物を直接フォトニック結晶材料として作製する方法はこれまで、報告されておらず、優れた電気光学的特性を持ち、光学デバイス材料としての応用が非常に期待されるチタン酸バリウム系セラミックス等の金属酸化物系でフォトニック結晶が実現できれば、フォトニック結晶材料の利用を著しく促進できると考えられる。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、比較的簡単な方法で製造できるフォトニック結晶について探索した結果、ゲルまたはセラミックスそのものの光学的特性を活用する新規なフォトニック結晶とそれを製造する方法を見出したものである。すなわち、本発明は、金属酸化物系高濃度金属アルコキシドの部分加水分解溶液をマイクロモールドに流し込みゲル化し乾燥させたフォトニック結晶ゲルである。

【0006】 また、本発明は、粒径50nm以下、密度2.4g/cm<sup>3</sup>以上、細孔径が実質的に10nm以下の擬立方晶のBaTiO<sub>3</sub>、粒子からなる透明乾燥ゲルであることを特徴とするフォトニック結晶ゲルである。

## 【0007】

また、本発明は、上記の透明乾燥ゲルを密度85%以上に焼結してなる結晶粒径0.1~1μm、細孔径が実質的に10nm以下に抑制された正方晶BaTiO<sub>3</sub>からなるフォトニック結晶セラミックスである。

【0008】 さらに、本発明は、基板上にフォトリソグラフィー法により作成したマイクロモールドに金属酸化物系高濃度金属アルコキシドの部分加水分解溶液を流し込み、エージングすることによりゲル化し、乾燥させることを特徴とするフォトニック結晶ゲルの製造方法である。

## 【0009】 上記の製造方法において、マイクロモール

ドは、例えば、孔の半径  $R = 0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、孔の中心間隔  $d = 3R \sim 6R$  の周期的規則配列した孔がゲル中に形成される構造である。

【0010】また、上記の製造方法において、マイクロモールドは、例えば、幅  $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$  のファイバー状構を形成したものである。

【0011】さらに、本発明は、上記の製造方法で得られたフォトニック結晶ゲルを焼結することを特徴とするフォトニック結晶セラミックスの製造方法である。

【0012】本発明のフォトニック結晶ゲルまたはセラミックスは、光学反射ミラー、光閉じ込め、光学回折格子等、種々の光学デバイスの他に、3次元周期構造に希土類元素等の光学活性元素を配置することにより期待されるレーザーを含む新規の発光デバイス等への応用が期待される。

【0013】本発明のフォトニック結晶材料は金属酸化物全般を意味する、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等の酸化物については、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Li}$  等の金属元素を後から添加することにより様々な誘電体結晶に転換させることができる。

【0014】本発明の製造方法において、マイクロモールドを形成するための基板としては、現存の  $\text{Si}$  エレクトロニクス技術に組み込むことができる  $\text{Si}$  または  $\text{SiO}_2$  が好ましい。また、圧電体または強磁性体単結晶を基板として用いれば、基板を電界や磁場で歪ませることによりフォトニック結晶の回折条件を変化させることができとなり、多様な応用が拓ける。

【0015】フォトリソグラフィー法により基板に微小形状を形成する方法自体は、公知であり、本発明ではこれらの公知手段を採用できる。3次元周期構造のフォトニック結晶を得るには、電子素子の製造に通常使用されるフォトリソグラフィー法により、孔の半径  $R = 0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、孔の中心間隔  $d = 3R \sim 6R$  の周期的規則配列した孔がゲル中に形成されるような構造を基板上に作成してマイクロモールドとする。そして、このマイクロモールドにゾル溶液を流し込んで固化させた場合、例えば、全体として幅方向に孔が  $30 \sim 40$  個並び、長さ  $1 \text{ cm}$ 、厚さ  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  程度のフォトニック結晶ゲルが得られるようになる。

【0016】また、フォトニック結晶機能を有する光導波路等に使用するファイバー状のフォトニック結晶を得るには、幅  $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$  のファイバー状の構をフォトリソグラフィー法により基板に作成してマイクロモールドとする。

【0017】本発明の製造方法によれば、全く同じ型のゲルまたはセラミックスを製造することができる。また、2次元的なものを製造しこれを多数積み重ねることにより3次元構造にすることも可能である。

【0018】金属酸化物系高濃度金属アルコキシドは、例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を形成す

るための金属アルコキシドの混合物である。 $\text{BaTiO}_3$  を形成するには、チタンアルコキシド  $\text{Ti}(\text{OR}')_4$  及びバリウムアルコキシド  $\text{Ba}(\text{OR}'')_2$  を用いる。 $\text{Ti}$  のアルコキシドを用いた透明  $\text{TiO}_2$  (アモルファス、あるいはアナターゼ) モノリシックゲルの作製は、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ゲルと同様に公知であり、高濃度金属アルコキシドとすることによりさらに結晶性の良好なゲルが得られる。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  については、ゲルの状態では  $\text{NbO}_5$  であるが、焼成により最終的に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  とすることができる。

【0019】金属アルコキシド前駆体溶液は、ゲル化の際に離液反応が生じて高密度のゲル成形体が形成されるようにする必要があり、臨界溶解度に近い高濃度とする必要があり、金属アルコキシドの濃度は  $\text{BaTiO}_3$  の場合は  $0.7 \text{ モル/L}$  以上、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の場合は  $1.0 \text{ モル/L}$  以上が望ましい。アルコール系混合溶媒の2種または3種からなるアルコール成分の混合比率を変えることにより、金属アルコキシドの溶解度を変化させることができる。適当な混合条件下では、各成分単独の場合に比較して溶解度を30倍にも高めることができる。

【0020】金属アルコキシド前駆体組成物溶液を、水蒸気を用いて加水分解する。この際に、水蒸気を用いて部分加水分解することが望ましい。水を過剰に添加すると加水分解が進み、結果として結晶化が進み過ぎゲルの機械的強度が弱くなりフォトニック材料として使いにくくなる。水蒸気量が3モル倍に達しないと、粒子の結晶化度が低下し、結晶性の低い粒子が生成する。逆に8モルを超える水蒸気量では、透明性の高いゲルが得にくく。水蒸気による加水分解方法自体は公知の手段であり、例えば、キャリアガスを用いた通気法または水蒸気加圧法を適用して行うことができる。また、加水分解は、前駆体溶液を氷点で攪拌しながら行うと好ましい。氷点でおこなうと、加水分解速度を制御でき、均一に加水分解することができる。この方法を用いるとゾル溶液は途中で一旦白濁するが、さらに加水分解を続けると再度透明化した後そのままゲル化する。

【0021】得られた部分加水分解溶液をマイクロモールドに直接溶液を垂らした後、表面が鏡面研磨された  $\text{SiO}_2$  等の板で蓋をするかあるいは蓋をしたマイクロモールドの一端に液ダメを作製し、これに液を入れ、毛細管現象を利用して液を型に流し込む。流し込みが済んだら、好ましくは、 $0^\circ\text{C} \sim \text{室温}$  の範囲を約1日間かけて徐々に昇温しながら静置する。その後、 $\text{室温} \sim 50^\circ\text{C}$  の温度範囲でエージングを5日間程度行なう。エージングの温度が  $50^\circ\text{C}$  を超えると、急激な収縮によるクラックが入りやすい。その後に常圧、 $\text{室温} \sim 50^\circ\text{C}$  の乾燥気流中で乾燥させて、収縮度を増大させることにより密度が増大し、フォトニック結晶ゲルが得られる。乾燥雰囲気は、特に限定されず、空気中または窒素、酸素、 $\text{Ar}$ 、

$H_2$  のようなガス気流中で行うことができる。乾燥は、好ましくは静置状態で含水率が 2% 以下となる程度まで十分に行う。

【0022】さらに、得られた透明乾燥ゲルを常圧、酸化性雰囲気中で密度 8.5% 以上となるまで焼結しセラミックスとする。焼成温度が高いほど、また、金属アルコキシドの濃度が大きいほど、焼結体密度は大きくなる。焼結後は細孔は減少し、残った細孔もサイズは大きくならず実質的に 10 nm 以下に抑制された状態である。以下、 $BaTiO_3$  を使用する例について具体的に説明する。

【0023】溶液としては、チタンアルコキシド  $Ti(OR^1)_4$  及びバリウムアルコキシド  $Ba(OR^2)_2$  を溶質として、1種または2種以上の低級アルコール  $R^3OH$  とアルコール  $R^4OH$  の混合溶媒に溶解した溶液を用い、 $Ti(OR^1)_4$  及び  $Ba(OR^2)_2$  の濃度を 0.7 モル/L 以上とする。

【0024】なお、上記化学式において、 $R^1$  および  $R^2$  は、 $n = 1 \sim 10$  の  $-C_nH_{2n+1}$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C_2H_4OCH_3$ 、 $-C_2H_4OC_2H_5$ 、 $-C_2H_4OCH_3$ 、 $-CH_2OC_2H_5$  及び  $-C_2H_4OC_2H_5$  から選ばれた 1種または 2種以上の基を示す。 $R^3$  は、 $n = 1 \sim 10$  の  $-C_nH_{2n+1}$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C_2H_4OCH_3$ 、 $-C_2H_4OC_2H_5$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2OC_2H_5$  及び  $-C_2H_4OC_2H_5$  から選ばれた 1種または 2種以上の基を示す。 $R^4$  は、 $n = 1 \sim 10$  の  $-C_nH_{2n+1}$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C_2H_4OCH_3$ 、 $-C_2H_4OC_2H_5$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2OC_2H_5$  及び  $-C_2H_4OC_2H_5$  から選ばれた 1種または 2種以上の基を示す。

【0025】このチタン酸バリウム前駆体組成物溶液を、水蒸気を用いて加水分解する。この際に、 $BaTiO_3$  換算の金属アルコキシドモル数に対して 3~8 倍の水量に相当する量の水蒸気を用いて加水分解する。加水分解には水蒸気を用いるが、チタン酸バリウム前駆体組成物溶液に対して、 $BaTiO_3$  換算の金属アルコキシドモル数に対して 3~8 倍の水量に相当する量の水蒸気を用いて加水分解することにより粒径 50 nm 以下の擬立方晶の  $BaTiO_3$  粒子からなる透明湿潤ゲルを生成する。

【0026】得られた湿潤ゲルをマイクロモールドに流し込み、徐々に昇温しながら静置する。その後、エージングを行う。その後に常圧、室温~50℃で乾燥させて、粒径 50 nm 以下で、密度 2.4 g/cm<sup>3</sup> 以上の高密度、透明擬立方晶チタン酸バリウムからなるフォトニック結晶ゲルを得る。

【0027】さらに、得られた透明乾燥ゲルを常圧、酸化性雰囲気中で密度 8.5% 以上となるまで焼結しチタン酸バリウムセラミックスとする。酸化性雰囲気中の焼成により残留炭素分は除去される。焼成温度は 1200℃ を超えても高密度化の向上は見られないので、上限は

1200℃ 程度とする。密度が 8.5% 未満では、残存する空隙の量が多く透光性に欠けるので不十分である。

【0028】 $Ti(OR^1)_4$  及び  $Ba(OR^2)_2$  のモル比が  $Ba(OR^2)_2$  がやや過剰であると、950℃ 以上での焼成により高密度焼結体を得ることができるが、等モルの場合は 1000℃ 以上で焼成することにより相対密度 8.5% 以上の高密度焼結体を得ることができる。焼成に伴なう結晶粒の成長は異常粒成長を起こさず、焼結体の結晶粒径を 0.1~1 μm となるようにする。得られたゲル及びセラミックスは無色透明である。また、ゲルまたはセラミックスは非常に弾性に富み、変形可能である。

【0029】従来の P B G 材料では、一般に高温に加熱するとサブミクロン構造が壊れるが、本発明の P B G となる周期的なサブミクロン構造を持つゲルは、1000℃ 以上で焼結しセラミックスを得た後もその構造を維持するので、高温環境下の使用において有望な材料である。

### 【0030】

#### 【実施例】実施例 1

バリウムエトキシド  $Ba(OC_2H_5)_2$ 、チタンイソプロポキシド  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  を 1.0 mol/L となるようにメタノールと 2-メトキシエタノールの混合溶媒に溶解し、高濃度前駆体溶液とした。-20℃ に保った前駆体溶液に  $H_2O/Ti > 8$  (モル比) となるように水蒸気で徐々に加水分解することによりソル溶液とした。

【0031】 $Si/SiO_2$  基板上にフォトリソグラフィー法によりマイクロモールドを作製した。マイクロモールドの形状は、試料 A を  $R = 0.25$ ,  $d = 0.75$ 、厚さ 2 μm とし、試料 B を  $R = 0.35$ ,  $d = 1.05$ 、厚さ 2 μm の 2種類の周期構造とした。上記のソル溶液をマイクロモールドに直接滴下法を用いて封入し、20℃ で 1 日、その後 50℃ で 5 日間エージングし、90℃ で乾燥した。図 1 (a) (b) (c) は、得られたゲルの構造の FE-SEM 像である。(a) と (b) は同じものを異なる方向から観たもの、(c) は孔の側面が平滑であることを示したものである。図 1 に示されるように、得られたゲルは無色透明であり、マイクロモールドの形状を忠実に再現し、光学サブミクロン構造をもつ BTO であった。

【0032】図 2 には、サンプル A ( $R = 0.25$ ,  $d = 0.75$ 、厚さ 2 μm) およびサンプル B ( $R = 0.35$ ,  $d = 1.05$ 、厚さ 2 μm) の 2種類の BTO フォトニック結晶ゲルに対して垂直入射された赤外光に対する反射スペクトルを示す。1、2 のピークの波長は、いずれもプラックの回折条件を満足している。

#### 【0033】実施例 2

マイクロモールドの形状を幅 0.2~2 μm、高さ 2 μm、長さ 1 cm とした以外は実施例 1 と同じ方法でゲル

ファイバーを得た。ゲルは非常に弾性に富み、 $2 \mu\text{m}$ 角のゲルファイバーは、 $9.6 \text{ rad/mm}$ まで変形可能であった。また、高い光透過性を有し、波数 $1500\text{~}7800\text{ cm}^{-1}$ の赤外光に対して、ほぼ $100\%$ の透過率を持っていた。

【0034】実施例3

実施例1で得たゲルを約 $1000^{\circ}\text{C}$ で焼成し、セラミックスを得た。このセラミックスはサブミクロン構造を維持していた。

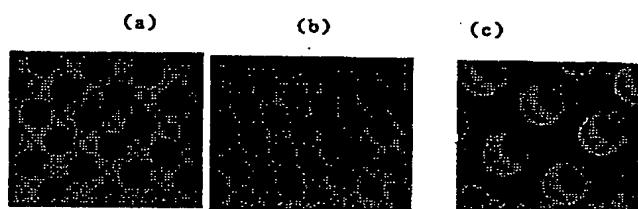
\*持していた。得られたセラミックスは無色透明であった。X線回折測定により、 $\text{BaTiO}_3$ 結晶になっており、透光性も大きく変化していないことが確認された。

【図面の簡単な説明】

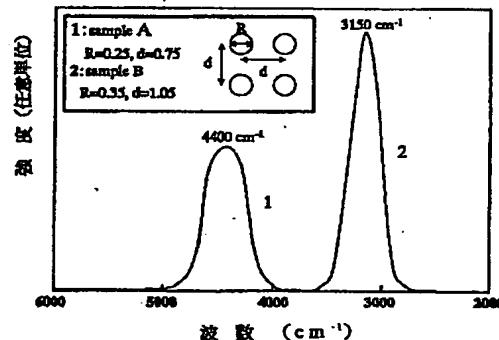
【図1】光学サブミクロン構造を持つ $\text{BaTiO}_3$ 系ゲルのFE-SEM像を示す図面代用写真である。

【図2】実施例で得られた $\text{BaTiO}_3$ ゲルに対して垂直入射された赤外光に対する反射スペクトル図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 AA06 AA39 AA44 AA55 AA60  
AA62  
4G031 AA06 AA11 AA14 BA16 CA02  
CA04 CA07 GA06  
4G047 CA07 CB06 CC03 CD05 KA05  
KD02